

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-268228
(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.CI. G03F 7/11
G03F 7/00

(21)Application number : 2001-065340 (71)Applicant : ASAHI KASEI CORP
(22)Date of filing : 08.03.2001 (72)Inventor : NAKANO KATSUYA

(54) PHOTOSENSITIVE RESIN FORMATION FOR FLEXOGRAPHIC PLATE HAVING IMPROVED IMAGE FORMING PROPERTY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin formation for flexographic printing forming a relief image of low dot density and giving a large shoulder angle and a large depression depth.

SOLUTION: The photosensitive resin formation for a flexographic plate includes at least (A) a photosensitive resin layer and (B) a slip layer situated on the layer (A), containing a compound whose UV absorbing region is in the range of at least 320-420 nm and comprising one or more polymers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-268228

(P 2 0 0 2 - 2 6 8 2 2 8 A)

(43)公開日 平成14年9月18日(2002.9.18)

(51) Int.CI.	識別記号	F I	マーク	(参考)
G03F 7/11	501	G03F 7/11	501	2H025
7/00	502	7/00	502	2H096

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-65340(P 2001-65340)

(22)出願日 平成13年3月8日(2001.3.8)

(71)出願人 000000033
旭化成株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72)発明者 中野 克也
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式
会社内

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA13 AA15 AA16
AB02 AC01 AD01 BC13 BC42
BC52 BC55 CA00 CB11 CB16
DA02 DA03 DA34 DA40
2H096 AA02 BA05 BA06 CA20 EA02

(54)【発明の名称】画像形成性が改良されたフレキソ版用感光性樹脂構成体

(57)【要約】

【課題】 網点濃度が低いレリーフ像を形成し、同時に
ショルダー角が大きく、凹部の深度が深いフレキソ印刷
用感光性樹脂構成体を提供する。

【解決手段】 少なくとも(A)感光性樹脂層、(B)
層(A)上にあり、少なくとも320nm~420nm
の範囲に紫外線吸収領域が存在する化合物を含有し、1
種以上の重合体から成るスリップ層を含むフレキソ版用
感光性樹脂構成体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、(A)感光性樹脂層、
(B)層(A)上にあり、少なくとも320nm～420nmの範囲に紫外線吸収領域が存在する化合物を含有し、1種以上の重合体から成るスリップ層、を含むフレキソ版用感光性樹脂構成体。

【請求項2】スリップ層(B)の320～390nmにおける透過率が50～70%である、請求項1の構成体。

【請求項3】スリップ層(B)が、ポリアミド、アルキセルロース、ヒドロキシアルキセルロース、ニトロセルロース、セルロースエステル、モノビニル置換芳香族炭化水素と共にジエンの共重合体、およびモノビニル置換芳香族炭化水素と共にジエンの共重合体の水素添加反応物、から成る群から選ばれる単独の重合体、もしくは2種以上の重合体の組み合わせから成る、請求項1～2の構成体。

【請求項4】感光性樹脂層(A)が、モノビニル置換芳香族炭化水素と共にジエンを重合して得られる熱可塑性エラストマー40～90重量部、分子量が500～5,000の液状ゴム5～40重量部、エチレン性不飽和化合物3～20重量部、光重合開始剤を0.1～3重量部から成る組成物より形成された、請求項1～3の構成体。

【請求項5】エチレン性不飽和化合物が、その分子量200当たりアクリレート基を1個以上有し、且つ1分子中に2個以上のアクリレート基を有することを特徴とした、請求項4の構成体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフレキソ印刷に用いられる版材であるフレキソ印刷用感光性樹脂構成体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般的なフレキソ印刷用樹脂構成体は紫外線に対して透明なポリエチルフィルム等の支持体層、及びその上に設けられた感光性樹脂層からなっている。この感光性樹脂構成体を用いてフレキソ印刷用の版を作成する場合、まず構成体の支持体層側全面に紫外線を照射することにより感光性樹脂層を部分硬化させて、感光性樹脂層内部に支持体層側界面から、所定の厚みにコントロールされた均一な硬化層を設け、ついで感光性樹脂上部を覆ったネガフィルムを通して感光性樹脂層に紫外線による画像露光を行った後、感光性樹脂層の未露光部分を現像剤で洗い流して目的とする画像、すなわちレリーフ像を形成せしめた印刷版を得る。

【0003】ここでネガフィルムには、感光性樹脂層に対する均一密着性が要求される。この均一密着性が不良で、感光性樹脂層とネガフィルムの間に局所的に空気層が形成された場合、画像露光の工程で部分的に紫外線の

照射範囲が広がったり、ネガフィルムと感光性樹脂層の界面に介在した空気により反応阻害を受けることにより、露光後の版のレリーフ像はネガフィルムの画像を正確に再現することができなくなる。

【0004】一方、フレキソ印刷では1枚のネガフィルムで複数の印刷版を形成するのが一般的であり、このため画像露光後、容易にネガフィルムを剥離、再使用できるよう、ネガフィルムには感光性樹脂層界面に対する良好な剥離性をも有することが求められている。しかしながら、感光性樹脂層は一般的に粘着性を有しているため、この上にネガフィルムを直接置いた場合、ネガフィルムを感光性樹脂表面に均一に密着させることが困難であるばかりでなく、画像露光後ネガフィルムを感光性樹脂層から剥離する際、感光性樹脂層に貼り付いたネガフィルムが破損して再使用が不可能となりコスト面でも好ましくない。

【0005】これらの問題に対処するために、従来感光性樹脂層とネガフィルムの間にスリップ層と呼ばれる薄い可とう性の層が設けられてきた。このスリップ層は感光性樹脂層に対し充分な密着性を有していると同時に、ネガフィルムに対しても充分な剥離性を有している。そこでスリップ層の上に置かれたネガフィルムのさらにその上から、パキュームシートと呼ばれる薄いポリエチレン等のシートを覆い被せ、ネガフィルムとスリップ層の間に介在する空気を、露光機に備えられた真空装置により排気することにより、ネガフィルムをスリップ層に均一に密着させることで均一なレリーフ画像が得られる。さらに画像露光後、系の真空を破壊した後では、スリップ層からネガフィルムを破損させることなく容易に剥離することが可能である。

【0006】しかしながら従来のスリップ層を用いた場合、ネガフィルムを透過した後、さらにスリップ層を透過して感光性樹脂層に到達した紫外線は、スリップ層の厚みに相当する分、照射範囲が広がったり、ネガフィルムとスリップ層及びスリップ層と感光性樹脂層との界面での屈折、散乱などにより、本来のレリーフ像よりも広い範囲で感光性樹脂の硬化が起こりやすい。また凸部レリーフ像の断面が、すそが大きく広がった台形のような形状（このような場合、レリーフのショルダー角が小さいという）になったり、凹部では実質的に必要な彫刻深度が得られなくなったりする。

【0007】このような印刷版を用いて印刷をおこなった場合、本来の画像よりも広い範囲にインキが転写され、凸部では太く、凹部では狭い印刷面となるため、最適な印刷品質を得るために印圧許容幅が狭くなるなど、良好な印刷物を得ることが難しくなる。さらに近年高品质の印刷画像の要求から、微細なレリーフ像を得るために紫外線の照射量を増やす傾向にあり、このためレリーフ版のショルダー角は一層小さくなりやすく、その結果、従来のスリップ層を有する感光性樹脂構成体を用い

た場合、網点濃度が低い画像を含むレリーフ印刷版において、凸部のショルダー角が大きく且つ凹部の深度が深い、良好な印刷品質を呈するレリーフ像を形成することが益々困難となってきた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は印刷許容幅が広く、網点濃度が低い画像を含むレリーフにおいても良好な印刷品質のフレキソ印刷物を得るために、優れたレリーフ形状を有するフレキソ印刷版を形成することを可能とするスリップ層を設けた感光性樹脂構成体を提供することを課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、下記のフレキソ版用感光性樹脂構成体を用いることで、上記の課題を解決できることを見出した。すなわち、本発明は、少なくとも(A)感光性樹脂層、(B)層(A)上にあり、少なくとも320nm～420nmの範囲に紫外線吸収領域が存在する化合物を含有し、1種以上の重合体から成るスリップ層を含むフレキソ版用感光性樹脂構成体を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるフレキソ版用感光性樹脂構成体では、少なくとも、(A)ネガフィルムを通した紫外線照射により選択的に光重合可能で、且つ現像溶剤で現像可能な感光性樹脂層、及び(B)スリップ層の2つの層が含まれている構造を有している。

【0011】本発明におけるスリップ層(B)は、通常0.5～20μmの厚さであり、且つ感光性樹脂層のレリーフ形成面を均一な厚みで完全に被覆する。このスリップ層(B)は、少なくとも320～420nmの紫外線領域に吸収波長のある化合物を含有していることが必要である。層(B)に含まれる紫外線吸収化合物の吸収波長領域が少なくともこの範囲を含むとき、露光後のレリーフ形状が、ショルダー角が大きく、凹部の深度が深いものとなる。好ましくは、少なくとも330～400nmの範囲であり、より好ましくは、340～380nmの範囲である。

【0012】特に、この紫外線吸収化合物を含有したスリップ層(B)全体の波長320nm～390nmにおける紫外線透過率が50～70%のときに、本発明の特徴である、微細な画像を含む図柄においてもショルダー角が大きく、凹部の深度も充分確保された良好なレリーフ像を、実用的な画像露光の紫外線照射時間で形成させるとする効果が特に顕著である。このようなスリップ層(B)全体の紫外線透過率は、例えば検出波長320nm～390nmの光量計(オーク社製MO-2)等、通常知られている測定法により容易に知ることができる。

【0013】上記の、紫外線吸収化合物としては、例えば、アゾ系油溶染料である、オリエント化学社製Valiosol Yellow MYE、同社製Valifast Yellow 4120、同4126、保土谷化学社製Aizen Spilon Yellow GRH、三菱化学社製Diaresin Yellow Aや、紫外線吸収剤(日本チバガイギー社製Tinuvin 1130)などが挙げられる。

【0014】これら化合物の含有量は、各化合物及びスリップ層(B)を構成する重合体の紫外線吸光度並びにスリップ層(B)の厚み等によるが、画像露光工程において、層(B)の下に位置する層(A)に対して露光硬化に十分な量の紫外線が照射され得る範囲で適宜調整される。一般的には、スリップ層(B)全重量に対して0.1～50%であり、好ましくは、0.1～30%である。スリップ層(B)を形成する重合体としては、一般的なフレキソ版感光性樹脂構成体用スリップ層として、必要な特性を有するもので、例えばポリアミド、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ニトロセルロース、セルロースエステル、モノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体、およびモノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体の水素添加反応物等より成る群から選ばれる、単独の重合体もしくは2種以上の重合体の組み合わせを挙げができる。

【0015】スリップ層(B)の成膜方法としては、スリップ層原料となる重合体と所定の紫外線領域吸収化合物を溶媒等に溶解または分散させ、版材の保護層となるフィルム上に塗布、乾燥して得ることができる。この時、スリップ層(B)の必要な特性を確保する目的で、離型剤、可塑剤、密着力調整剤などを適宜添加することもできる。保護フィルムとしては、通常、寸法安定性、耐熱性、機械的強度から厚さ50～200μmのポリエチレンフィルムが用いられる。

【0016】感光性樹脂層(A)を選択的に露光して得られるレリーフ画像は、フレキソ印刷版として一般的に要求される特性を備えているもの、すなわち被印刷体となる紙やフィルムに対して良好な印刷性能を發揮するものであれば特に限定されない。そのような特性を有する感光性樹脂層(A)を形成するバインダーポリマーの例としては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体や、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体に代表されるモノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンからなる熱可塑性エラストマーが挙げられる。これらのバインダーポリマーは、最終的に得られるフレキソ印刷版の機械的物性が実用的なレベルとなるためには、感光性樹脂層全体に対して、通常40～90重量%を占める。特に可塑剤エラストマーとして液状ゴム例えば日本石油化学社製LPB、日本曹達社製NISSO PB、ヒュルス社製Polyoilなどが挙げら

れ、分子量500～5,000で且つ感光性樹脂層全体に対し5～40重量%を含むことが好ましい。

【0017】感光性樹脂層(A)はまた、紫外線で重合可能なエチレン性不飽和化合物を含有しており、例えばアクリレート化合物、メタクリレート化合物、マレイミド誘導体、フマール酸エステルなどが挙げられる。特にその化合物の分子量200当たりアクリレート基を1個以上含み、且つ1分子中に2個以上のアクリレート基を含む化合物であることがより好ましい。そのような化合物としては、例えばヘキサンジオールジアクリレート、ノナンジオールジアクリレート、長鎖脂肪族ジアクリレート等を挙げることができ、これらジアクリレート化合物群から選ばれる、2種以上のものを混合して用いることもできる。また、必要に応じて他のエチレン性不飽和化合物を用いることもできる。これらのジアクリレート化合物を感光性樹脂中に含有することにより、感光性樹脂層を紫外線で硬化させる工程で、より少ない照射量でレリーフ画像形成が可能となり生産性を向上させることが可能となる。

【0018】感光性樹脂層(A)には、さらに光重合開始剤として、感光性樹脂層全体重量に対し3～20重量%の芳香族ケトン類やベンゾインエーテル類など公知のラジカル重合開始剤、例えばベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインソプロピルエーテル、 α -メチルロールベンゾインメチルエーテル、 α -メトキシベンゾインメチルエーテル、2,2ジエトキシフェニルアセトフェノン等を挙げることができ、これら化合物の1種若しくは2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0019】最後にこの感光性樹脂層に要求される特性に応じて、熱重合禁止剤、着色剤などの添加剤を含有することもできる。感光性樹脂層(A)は種々の方法で調製することができる。例えば、上述した配合成分を、加熱装置を有するニーダーロールミル、又はスクリュー押し出し機で溶融混練し、T型ダイス、プレス成形機などにより所望の厚さの板状に成形することができる。また溶媒を用い、例えばクロロホルム、テトラクロルエチレン、メチルエチルケトン、トルエンなどの溶媒に溶解して混合し、型枠に流延し溶媒を蒸発させ板状に成形することもできる。

【0020】層(A)の下部に位置する支持体層としては、厚みが75～300μの範囲の寸法安定なポリエスチルフィルムを用いることができ、場合によっては感光性樹脂層と支持体層を強固に接着させるために、支持体層上に接着層を設けることもできる。支持体層、接着層、感光性樹脂層、スリップ層、および保護フィルムをこの順に積層させた多層の感光性樹脂構成体にするためには、スリップ層が塗布された保護フィルム、及び接着層が塗布された支持体層間に、感光性樹脂層をラミネー

ト密着することにより得ることができる。

【0021】感光性樹脂層を露光硬化させる紫外線光源としては、高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ、太陽光などがある。ネガフィルムを介して感光性樹脂層に紫外線を露光することにより所望のレリーフ層を得ることができるが、レリーフ像の高さを調整するためには、支持体層側から全面に紫外線を照射する。このレリーフ形成露光と支持体層側からの露光はどちらを先におこなっても良く、さらに同時に起こなっても良いが、画像再現性の観点より支持体側からの露光を先に行うのが好ましい。

【0022】感光性樹脂層の露光後、未露光部を洗い出すのに用いられる現像剤としては例えば、テトラクロルエチレン等の塩素系有機溶媒や、石油留分、トルエン、デカリン等の炭化水素類、3-メトキシプロピルアセテート、ヘプチルアセテート等のエステル類などの溶剤にプロパノール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール類を混合したものを挙げができる。以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。

【0023】

【実施例1～4、比較例1】スリップ層を形成する重合体として、マクロメルト6900(ヘンケル社製)90重量部とタフテックM1913(旭化成社製)10重量部を、予め加熱ニーダーロールミルにて150℃、100rpmの条件で5分間混練し、混合ポリマーを調製した。ついでこのポリマーをイソプロピルアルコール/トルエン=1/1の混合溶媒に溶解し濃度が15重量%の溶液を調製した。

【実施例1】紫外線領域に吸収を持つ染料の、Valiosol Yellow MYE(オリエント化学社製)を上記ポリマー溶液71重量部に対し0.70重量部、添加してスリップ層溶液を調製した。

【実施例2】実施例1の染料を0.88重量部としスリップ層溶液を調製した。

【実施例3】実施例1の染料を0.35重量部としスリップ層溶液を調製した。

【実施例4】実施例1の染料を0.25重量部としスリップ層溶液を調製した。

【比較例1】ポリマー溶液に染料を添加することなく、そのままスリップ層溶液とした。

【0024】次にこの溶液を、100μmの厚みのカバーシートとなるポリエスチルフィルム上に、乾燥後の塗布量が5～5.5g/m²となるようにブレードコーナーを用いて塗布し、80℃で2分間乾燥しスリップ層が塗布されたカバーシートを得た。これらの紫外線の吸収量を、光源としてAFP-1500露光機(旭化成社製ランプ:フィリップス社製60W-10Rタイプ)を用い、検出波長320～390nmの光量計(オーク社製MO-2)にてカバーシートを取り除いたスリップ層の透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0025】次にクレイトンDKX-405（クレイトンポリマー社製 スチレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体）70部、B-2000（日本石油化学社製液状ポリブタジエン）23部、1,9-ノナンジオールジアクリレート7部、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1.5部、2,6-ジエチル-*p*-クレゾール0.3部をともに加熱ニーダーミルで混練し、感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物を、125μmのポリエスチルフィルムの支持体上に接着層が塗布された支持体層と、実施例1～4、比較例1で作成したスリップ層を塗布したカバーシート、それぞれ塗布面が感光性樹脂側になるように挟み、3.0mmのスペーサーを用いてプレス機で、130℃で油圧200kg/cm²の条件で4分間かけて成形し、スリップ層が異なるフレキソ印刷版用感光性樹脂構成体を得た。

【0026】この感光性樹脂構成体を、通常の製版工程にしたがって印刷版を作成した。すなわち、各感光性樹脂構成体を露光機（旭化成社製 AFP-1500露光機）上で、カバーシートを剥離しスリップ層上に、線数133line/inch、濃度1%の網点、100μm幅の凸線、及び500μm幅の凹線の画像が組み込まれた評価用ネガフィルムを置き、バキュームシートで覆い真空装置によりネガフィルムを密着させた。支持体層側の紫外線ランプ（フィリップス社製 60W-10Rランプ）によりレリーフ体の高さを調製するために240mJ/cm²のバック露光を行い、ついで画像側のレリーフ露光（バック露光と同仕様のランプ）を8000mJ/cm²照射した。このときの紫外線ランプの強度を光量計（オーク社製 MO-2 UV-35フィルター）で測定すると、バック露光用の下側紫外線ランプが4.0mW/cm²、レリーフ露光用の上側紫外線ランプが7.9mW/cm²であった。

【0027】次にテトラクロルエチレン/n-ブタノール=3/1（容積比）を現像液として、AFP-1500現像機（旭化成社製）にて、版シリンダーに両面テープで各感光性樹脂構成体の支持体側を貼りつけて25℃の温度で4分間現像を行った。現像後、60℃の乾燥機（旭化成社製 AFP-1500乾燥機）で2時間乾燥し、レリーフ像を有するフレキソ印刷用の印刷版が得られた。スリップ層の異なる印刷版の網点部の形成状態と、100μm幅の凸線の断面より測定したショルダー角、500μm幅の凹線の深さを深度顕微鏡（日商精密光学 KY-90）で測定し、表1のような結果が得ら

れた。良好な印刷品質を有するレリーフ版であるためには、133Line/inch、網点濃度1%のレリーフ像が形成可能で、100μm幅凸部ショルダー角が50°以上、且つ500μm幅凹線深度が100μm以上である必要がある。

【0028】スリップ層に紫外線領域に吸収波長を持つValiosol Yellow MYEを添加した場合、必要とされる線数133line/inch、濃度1%の網点の形成が確保され、100μm幅の凸線のショルダー角が大きく、なお且つ500μm幅の凹線の深さが深くなり、印刷に必要な微細なレリーフ像を形成させることと、良好な印刷物を得るための大きなショルダー角を有し凹部の深度が充分確保されたレリーフ像の両立した印刷版を得ることができた。さらに得られたフレキソ印刷版を用いてポリプロピレンフィルムに印刷したところ、133line/inch、1%の網点が印刷され、且つ太りの少ない印刷物が得られた。しかも広い印圧の許容幅を有するものであった。

【0029】

【実施例5】スリップ層を形成する重合体として、マクロメルト6900（ヘンケル社製）90重量部とタフテックM1913（旭化成社製）10重量部を、予め加熱ニーダーロールミルにて150℃、100rpmの条件で5分間混練し、ついでこのポリマー10重量部、Valifast Yellow 4120（オリエント化学社製）0.2重量部をイソプロピルアルコール/トルエン=1/1の混合溶媒に溶解し濃度が15重量%のスリップ層溶液を調製した。

【0030】実施例1と同様の方法でカバーシート上にスリップ層を形成せしめ、カバーシートを取り除いたスリップ層の320～390nmでの透過率を測定したところ、63%であった。更に実施例1で用いた感光性樹脂層に同様の方法でフレキソ印刷用感光性樹脂構成体を作成し、実施例1記載の製版工程にしたがって印刷版を作成した。線数133Line/inch、濃度1%の網点が形成し、100μm幅の凸線のショルダー角が54°、500μm幅の凹線の深さが180μmであった。この印刷版を用いて、コート紙に印刷した結果、実施例1～4と同様に、133Line/inchの網点が印刷され、且つ太りの少ない印刷物が得られ、しかも印圧許容幅の広いものであった。

【0031】

【表1】

	350 nm透 過率	133 line /inch 濃 度 1 % の網点の 形成状態	100 μm幅 の凸線のショ ルダー角	500 μm幅 の凹線の深さ
実施例 1	59 %	形成	55°	190 μm
実施例 2	53 %	形成	57°	200 μm
実施例 3	70 %	形成	52°	150 μm
実施例 4	75 %	形成	50°	120 μm
比較例 1	93 %	形成	45°	70 μm

【0032】

【発明の効果】紫外線吸収領域が存在する化合物を含有したスリップ層と感光性樹脂層よりなるフレキソ印刷用樹脂構成体は、ショルダー角が大きく、凹部の深度が充

10 分確保され、しかも微細なレリーフ像が形成することで、得られたフレキソ印刷版は、印圧許容幅が広く、印刷品質が向上する。